

PAT-NO: JP404009742A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04009742 A

TITLE: METHOD FOR NORMALLY OSCILLATING QUARTZ OSCILLATOR IN
CONDUCTIVE ATMOSPHERE, SUPPORT COVERED QUARTZ
OSCILLATOR
USED THEREIN AND METHOD FOR QUANTIFYING SUBSTANCE OR ION
CONTAINED IN CONDUCTIVE ATMOSPHER

PUBN-DATE: January 14, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

FUJITA, SHINSUKE

NAGAI, SHIGEO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SOGO YATSUKOU KK

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP02112812

APPL-DATE: April 27, 1990

INT-CL (IPC): G01N005/02

US-CL-CURRENT: 73/24.01, 73/64.53

ABSTRACT:

PURPOSE: To normally oscillate a quartz oscillator in a conductive atmosphere by providing quartz plate supports and lead terminals in a base and connecting them by an insulated conductor and coating one of or both of supports with an insulating substance.

CONSTITUTION: An electrode 2a composed of gold or silver is formed to the single surface of a quartz plate 1 by vapor deposition (an electrode 2b is formed to the other surface thereof) and the lead-out part 3a of the electrode 2a is connected to a support 4b by a conductive adhesive. The quartz plate 1 is supported by supports 4a, 4b using a conductive adhesive. The supports 4a, 4b are usually constituted of a conductive metal to be fixed by a base 5 usually constituted of a conductive metal and connected to lead terminals 7a,

7b through the insulated covered conductors 6a, 6b built in the base 5. One of, pref., both of the supports 4a, 4b are coated and sealed with an insulating substance (e.g., heat shrinkable plastic film) 8a/8b. The quartz oscillator of this constitution can be normally oscillated even in a conductive atmosphere (e.g., ion solution, deionized solution).

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平4-9742

⑮ Int. Cl.⁵

G 01 N 5/02

識別記号

A

庁内整理番号

7172-2 J

⑬ 公開 平成4年(1992)1月14日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全10頁)

⑭ 発明の名称 導電性雰囲気中で水晶発振子を正常に発振させる方法、該方法に用いられる支持体被覆水晶発振子および該支持体被覆水晶発振子を用いて導電性雰囲気中に含有される物質またはイオンを定量する方法

⑯ 特 願 平2-112812

⑰ 出 願 平2(1990)4月27日

⑱ 発 明 者 藤 田 晋 介 神奈川県相模原市淵野辺本町5-3-16
⑲ 発 明 者 永 井 茂 雄 神奈川県厚木市戸室1270-8
⑳ 出 願 人 相互薬工株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番2号
㉑ 代 理 人 弁理士 片桐 光治

明 細 書

1. 発明の名称

導電性雰囲気中で水晶発振子を正常に発振させる方法、該方法に用いられる支持体被覆水晶発振子および該支持体被覆水晶発振子を用いて導電性雰囲気中に含有される物質またはイオンを定量する方法

2. 特許請求の範囲

1. 水晶板、その両面に蒸着された一対の電極、該水晶板を支持しかつ電極引出部と接続されている一対の支持体、該支持体を固定するベースおよび電力供給部と接続するためのリード端子よりなり、該支持体とリード端子とがベースに内蔵され絶縁被覆された導体で接続されている水晶発振子であって、該支持体の片方または両方を絶縁性物質で被覆することを特徴とする導電性雰囲気中で水晶発振子を正常に発振させる方法。

2. 水晶板、その両面に蒸着された一対の電極、該水晶板を支持しかつ電極引出線と接続されている一対の支持体、該支持体を固定するベース、電

力供給部と接続するためのリード端子および該ベースに内蔵されかつ絶縁被覆されて支持体とリード端子とを接続するための導体よりなり、該支持体の一方または両方が絶縁性物質で被覆されていることを特徴とする導電性雰囲気中で正常に発振しうる支持体被覆水晶発振子。

3. 請求項2記載の支持体被覆水晶発振子の電極の片方または両方を吸着膜で被覆し、次いで導電性雰囲気中に入れて導電性雰囲気中に含有される物質またはイオンをそれぞれ該吸着膜に吸着または化学結合させ、吸着または化学結合の前後における周波数の変化量を導電性雰囲気中のその場で測定し、得られた周波数の変化量と比例関係にある吸着膜に吸着または化学結合した量を求め、吸着または化学結合した量の吸着膜の量に対する濃度と一定の比率関係にある導電性雰囲気中に含有される物質またはイオンの濃度を求めることを特徴とする導電性雰囲気中に含有される物質またはイオンを定量する方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、導電性雰囲気中で水晶発振子を正常に発振させる方法、該方法に用いられる支持体被覆水晶発振子および該支持体被覆水晶発振子を用いて導電性雰囲気中に含有される物質またはイオンを定量する方法に関する。

(従来の技術)

水晶発振子の発振による周波数の測定を行なって各種の定量がなされているが、水晶発振子を、例えば導電性水溶液中に浸漬したままの状態では導電性の程度にもよるが、実質上発振せず、定量が実質上不可能であるか、あるいは正確な定量が不可能であるため、周波数の測定は別途蒸留水中あるいは気相中に行ない定量する方法が一般に行なわれている。ちなみに、水晶発振子の発振は水晶発振子の電極に一定電圧を印加する方法で行なわれている。

また従来例えば(1)抗原抗体反応の研究に応用されているように、フローセル中に水晶発振子を取

上記した従来技術のうち第1の方法ではフローセル系となり溶液が多量必要であり、かつ吸着・脱着が可逆反応の場合、不利であり、第2の方法は発振子が電極部以外の水晶板上の重量に鈍感であること、換言すれば電極部以外の水晶板は発振に関与しないことを利用したものであるが、セルの容量が大きくなると共に発振子は薄い水晶板でできているので強度上の問題があり、第3の方法は第2の方法と同様発振子が電極部以外の水晶板上の重量に鈍感であることを利用したものであるが、温度調節が困難であり、かつ攪拌ができない欠点を有する。

前記片面バリアー被覆水晶発振子の場合、電極を直接密着させて被覆すると水晶発振子の発振が止まってしまうため、電極間と被覆物との間に一定の空間を設ける必要があり、技術的に作成が困難であって、大量生産には不向きであるという欠点がある。

本発明は、上記した従来技術における問題点を解決するためになされたものである。

り付け、先づ蒸留水を流通させ、次いでイオン溶液を流通させて含有される物質を水晶発振子に吸着させ、次いで蒸留水を流通させながら周波数を測定して定量する方法、(2)重金属イオンの定量に応用されているように、水晶発振子を2個のセルの間にはさみ、一方のセルにはイオン溶液を入れ、もう一方のセルには蒸留水を入れ、それぞれ両電極の一方に接触するようにした状態で周波数を測定して定量する方法、および(3)重金属イオンの定量に応用されているように、水晶発振子を水平にしてその片面上のみに一種の筒を取り付け、その中にイオン溶液を入れた状態で周波数を測定して定量する方法が知られている。

特願昭63-225551号(特開平2-74860号)、特願平1-223191号および特願平1-223192号には水晶発振子の両電極の一方を、これと実質上密着することなく、一定の絶縁空間を介してバリアー被覆したものを導電性雰囲気中で使用する方法および片面バリアー被覆水晶発振子が記載されている。

本発明は、水晶発振子の発振による周波数を測定することにより各種の定量を行なうにあたり、周波数測定中の温度調節および攪拌を容易に行うことが可能であると共に大型のセルあるいは多量の試料および蒸留水を必要とすることなく、また両電極の一方を一定の空間を介してバリアー被覆するという技術的に困難な手段を用いることなく、その加工が極めて容易であるにも拘らず、使用上の支障が大幅に改善され、しかも導電性雰囲気中においてその場で水晶発振子を正常に発振させる方法、該方法に用いられる支持体被覆水晶発振子および該支持体被覆水晶発振子を用いて導電性雰囲気中に含有される物質またはイオンを定量する方法を提供することを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明は、水晶板、その両面に蒸着された一対の電極、該水晶板を支持しかつ電極引出線と接続されている一対の支持体、該支持体を固定するベースおよび電力供給部と接続するためのリード端子よりなり、該支持体とリード端子とがベースに

内蔵され絶縁被覆された導体で接続されている水晶発振子であって、該支持体の片方または両方を絶縁性物質で被覆することを特徴とする導電性雰囲気中で水晶発振子を正常に発振させる方法；水晶板、その両面に蒸着された一対の電極、該水晶板を支持しかつ電極引出線と接続されている一対の支持体、該支持体を固定するベース、電力供給部と接続するためのリード端子および該ベースに内蔵されかつ絶縁被覆されて支持体とリード端子とを接続するための導体よりなり、該支持体の一方または両方が絶縁性物質で被覆されていることを特徴とする導電性雰囲気中で正常に発振しうる支持体被覆水晶発振子；および前記支持体被覆水晶発振子の電極の片方または両方を吸着膜で被覆し、次いで導電性雰囲気中に入れて導電性雰囲気中に含有される物質またはイオンをそれぞれ該吸着膜に吸着または化学結合させ、吸着または化学結合の前後における周波数の変化量を導電性雰囲気中のその場で測定し、得られた周波数の変化量と比例関係にある吸着膜に吸着または化学結合し

た量を求め、吸着または化学結合した量の吸着膜の量に対する濃度と一定の比率関係にある導電性雰囲気中に含有される物質またはイオンの濃度を求めることを特徴とする導電性雰囲気中に含有される物質またはイオンを定量する方法を提供するものである。

本発明の支持体被覆水晶発振子は、公知の水晶発振子において、水晶板を支持し、かつ電極引出線と接続されている一対の支持体の片方または両方を絶縁性物質で被覆することにより得られる。

本発明において、絶縁性物質で支持体を被覆する方法としては、それにより水晶発振子を導電性雰囲気中で正常に発振させることが可能である限り、特に制限はなく、例えば熱収縮性プラスチックフィルムで被覆・封止する方法、シリコンを含有し電気絶縁性のある接着剤を用いて被覆・封止する方法、電気絶縁性のゴム状フィルムを電気絶縁性接着剤を用いて接着させて被覆・封止する方法、絶縁性塗料を塗布して被覆・封止する方法などがあげられる。

本発明において、導電性雰囲気としては、その中で支持体を絶縁性物質で被覆しない場合、水晶発振子が正常に発振し得ない限りに特別の制限はないが、例えば、イオン溶液、非脱イオン溶液などがあげられる。

上記イオン溶液は、イオンを含有する溶液であれば特に制限はないが、通常イオン濃度は0.01 M～0.8 Mであって、電気化学、生化学などの分野で通常使用されるイオン溶液であって、例えば抗原抗体反応の研究において用いられるイオン溶液、重金属の定量に用いられるイオン溶液、匂い物質、苦味物質などの定量に用いられるイオン溶液、匂い物質、苦味物質などを含有する生理食塩水、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} などの2価の金属イオンを含有する血清または体液などがあげられる。

上記非脱イオン溶液は、その中に水晶発振子そのまま浸漬したままの状態では、周波数の測定が実質上不可能となる水性システム、例えば水溶液、水性分散液、水性エマルジョン、水性懸濁液などを包含することが可能であり、例えば非脱イ

オン水、非脱イオン水溶液、非脱イオン水性エマルジョン、非脱イオンコロイド水分散液などを包含し、蒸留水および脱イオン水を除外する。

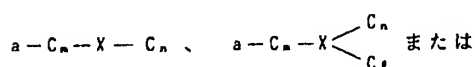
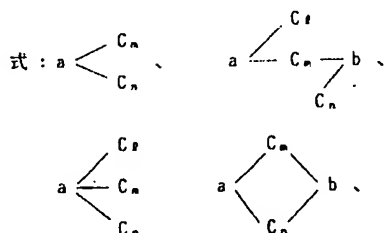
上記非脱イオン溶液の例として、ビール、日本酒、ウイスキー、しょうちゅう、ワインなどのアルコール飲料、牛乳、コーヒー牛乳、コーヒー、紅茶、日本茶などの飲物、果汁飲料、炭酸飲料などの清涼飲料、上下水道水、河川湖沼水などがあげられる。

本発明の支持体被覆水晶発振子の電極上に被覆される吸着膜としては、それによって、導電性雰囲気中に含有される物質またはイオンが吸着または化学結合するものであれば特に制限はないが、例えば導電性雰囲気中に含有される物質を吸着する固定化二分子膜フィルムまたは高分子膜、導電性雰囲気中に含有されるイオンと化学結合する固定化二分子膜フィルムまたは高分子膜、などがあげられる。

本発明において電極上にキャストされ、導電性雰囲気中に含有される物質を吸着させる吸着膜と

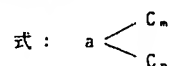
しては、固定化二分子膜、および高分子膜があげられる。該高分子膜を構成する高分子化合物は、高分子化合物単独、それらの混合物、それらとモノマーなどの低分子化合物との混合物として使用することができる。

上記固定化二分子膜としては、



$a-C_n-X-C_n-b$ (式中 a および b は、例えば $-N^+(CH_3)_3$ 、 $-SO_3^-$ 、 PO_4^- 、ポリオール、ポリエーテルなどの親水基部分を表わし、 C_p 、 C_m 、および C_n は合計で C_{10} 以上の炭素鎖をもつアルキル基、フルオロアルキル基、アル

キレン基等の疎水基部分を表わし、 X はジフェニルアゾメチン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン基などのリジッドセグメント(硬直部分を表わす。)で表わされる、トリアルキル型、ジアルキル型および/またはモノアルキル型のアンモニウム塩、スルホン酸塩、カルボン酸基などの合成脂質および/または



(式中、 a 、 C_n 、 C_m は上記定義の通り)で表わされる、ホスファチジルコリン、ホスファチジルセリンなどの天然脂質をポリマーにより固定化したフィルムをあげることができる。

本発明で用いられる固定化二分子膜のフィルムの具体例として、(i) 前記合成脂質および/または天然脂質をポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、アセチルセルロースなどの高分子化合物とブレンドしてキャストした薄膜；(ii) ミリポアフィルター、デュラガードなどの微細多孔構造をもつフィルタ

ーの細孔に前記合成脂質および/または天然脂質のクロロホルム溶液を含浸させて乾燥させたもの；(iii) カチオン性親水基をもつ前記合成脂質および/または天然脂質の水分散液と、ポリスチレンスルホン酸、ヘパリン、ポリビニルスルホン酸、ポリアクリル酸、ポリグルタミン酸などのアニオン性高分子水溶液とを混合して生ずるポリイオンコンプレックス粉末をクロロホルムに溶かし、キャストして得られる薄膜；(iv) アニオン性親水基をもつ脂質とポリアリルアミン、ポリエチレンジイミン、4級化ポリアミノスチレンなどのカチオン性高分子からなるポリイオンコンプレックス型二分子膜フィルム；(v) 前記合成脂質および/または天然脂質のラングミュアプロジェクト型累積膜；(vi) (i)～(v) と高分子膜との組合せ；および (vii) (i)～(vi) の組合せをあげることができる。上記(vi)の場合水分による悪影響を防止することができる。

本発明の吸着膜として用いられる上記高分子膜を構成する高分子化合物の例として、有機合成高

分子化合物、有機天然高分子化合物、無機合成高分子化合物、無機天然高分子化合物などがあげられる。有機合成高分子化合物の例としてポリスチレン、ポリビニルクロライド、合成樹脂、合成ゴムなどがあげられる。有機天然高分子化合物の例としてセルロース、デンプン、天然ゴム、タンパク質などがあげられる。無機合成高分子化合物の例としてポリ塩化ホスホニトリルなどがあげられる。無機天然高分子化合物の例としてウンモ、アスベストなどがあげられる。

上記高分子膜は、一般に導電性雰囲気中に含有される物質の種類により選択的に作用する。

例えば匂い物質としての低級脂肪酸エステル類には高分子膜としてγ-メチル-ε-グルタメートを用いるのが好ましく、低分子のケトン類には高分子膜としてポリスチレンまたはポリビニルクロライドを用いるのが好ましく、低分子のカルボン酸には高分子膜としてポリビニルアルコールを用いるのが好ましく、悪臭物質としてのスチレンには高分子膜としてポリスチレンを用いるのが好

ましい。

本発明の支持体被覆水晶発振子上にキャストされ、導電性雰囲気中に含有されるイオンと化学結合する吸着膜として用いられる高分子膜としては、例えば該イオンと結合する官能基を有する高分子膜などがあげられる。

本発明方法によって定着される導電性雰囲気中に含有される物質としては、水晶発振子の電極上にキャストされた固定化二分子膜または高分子膜に吸着して、吸着による周波数の変化を測定して定量されるものを包含し、例えば匂い物質、苦味物質などがあげられる。

本発明方法によって定量される導電性雰囲気中に含有されるイオンとしては電極上にキャストされた二分子膜または高分子膜と化学結合するものを包含し、例えば電極上にキャストされたホスホエタノールアミン型リン脂質二分子膜と選択的に錯体を形成し、特異的に結合して周波数を変化させる2価の金属イオンたる Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} などあるいは官能基を有する高分子膜と化学結合し、

周波数を変化させるイオンがあげられる。

上記匂い物質としては、狭義の匂い物質の他に広義には香料、悪臭物質、麻酔薬などが包含される。

上記狭義の匂い物質の代表例として、 β -ヨノン、オクタノールなどの脂肪族アルコール、カンファ、酢酸アミル、バニリン、エチルブチレート、フェノール、アルデヒド類などをあげることができる。

上記香料の代表例としてアニシアルデヒド、ウンデカノール、アニスアルコール、アニソール、フェニルエチルアセテート、シトラール、メチルサリシレート、ベンジルアセテート、テトラヒドロゲラニオール、テルピノール、ゲラニルアセテートなどをあげることができる。

上記悪臭物質の例として、ケトン類、アミン類、イミン類、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類、有機酸などであって悪臭を放つ物質、メチルメルカプタン、硫化水素、硫化メタン、二硫化メチルなどの硫黄化合物、スチレン、これらの混合物、

各種産業廃棄物であって悪臭を放つ物質およびそれらの混合物、口臭を発生する物質およびそれらの混合物などがあげられる。

上記麻酔薬について一般麻酔薬（麻酔作用を持つ化合物）の例を第1表に示す。第1表中、ポテンシーは、麻酔薬の強度を表わす値であり、ここではおたまじゃくしでの値を示した。

第 1 表

番号	麻酔薬化合物	ポテンシー
1	メタノール	1.00
2	エタノール	2.43
3	アセトン	3.47
4	1-プロパノール	9.43
5	ブタノール	1.20×10
6	ジエチルエーテル	2.99×10
7	1-ブタノール	4.43×10
8	パラアルデヒド	5.44×10
9	ベンジルアルコール	5.01×10^2
10	クロロホルム	7.62×10^2
11	1-ヘキサノール	1.12×10^3
12	ハロセレン	4.47×10^3
13	メトキシフラン	4.86×10^3
14	1-オクタノール	7.93×10^3
15	ペンタノール	1.51×10^4
16	1-ノナノール	4.03×10^4
17	ヘキサノール	6.75×10^4
18	1-デカノール	1.00×10^5

上記苦味物質は、本発明の吸着膜に吸着するものであれば特に制限はなく、無機酸、有機酸などの酸性物質、苛性ソーダ、アンモニア、ビリジン、トリエチルアミンなどの無機および有機の塩基性物質、無機塩、有機塩などの塩類、医薬品、農薬なども包含することができる。

該苦味物質の代表例として、ストリキニーネ、キニーネ、ニコチン、フェニルチオウレア、パバベリン、カフェイン、ナリギン、オクタアセチルショ糖、オリゴペプチドなどがあげられる。本発明における匂い物質は、本発明の吸着膜に吸着するものであれば特に制限はなく、広義には狭義の匂い物質の他に香料、麻酔薬、悪臭物質、医薬品、農薬なども包含することができる。

本発明の導電性雰囲気中に含有される物質またはイオンの定量は、上記支持体被覆水晶発振子の電極を吸着膜で被覆し、次いで導電性雰囲気に入れて導電性雰囲気中に含有される物質またはイオンをそれぞれ該吸着膜に吸着または化学結合させ、吸着または化学結合の前後における周波数の

変化量を導電性雰囲気中のその場で測定し、得られた周波数の変化量と比例関係にある吸着膜に吸着または化学結合した量を求め、吸着または化学結合した量の吸着膜の量に対する濃度と一定の比率関係にある導電性雰囲気中に含有される物質またはイオンの濃度を求めることにより行なわれる。

上記した周波数の変化量と、吸着膜に吸着または化学結合される量との間には、一般に電極の材質および大きさによって定まる比例関係があることが知られており、上記周波数変化量から、吸着膜に吸着または化学結合された量を求めることができる。

また吸着膜に吸着された化学結合した物質またはイオンの量の吸着膜の量に対する濃度と同じ環境下での導電性雰囲気中に含有される物質またはイオンの濃度との間には一定の比率関係があることが知られており、この一定の比率を吸着または化学結合される物質またはイオンの吸着膜に対する分配係数として表わすことができる。

上記分配係数は、一定の導電性雰囲気下におい

て、一定の吸着膜に対し、吸着または化学結合される物質またはイオンについて一定値を示すものであって、示すことが知られており、同じ導電性雰囲気中に含有される物質またはイオンの既知の濃度のものについて上記分配係数を求めておけばこの分配係数および前記吸着量または周波数変化量から該導電性雰囲気中に含有される未知の濃度の物質またはイオンの濃度を求めて定量することができる。

上記分配係数は、導電性雰囲気中に含有される物質またはイオンについて一定条件下に一定値を示すことが知られていることから、例えばビール、日本酒、牛乳などのように、個々の吸着物質が不明な場合にも、特定の吸着膜に対する吸着量から、例えば各種ビールについて吸着物質の相対的な量的関係が求められ、品質管理などに利用することができる。

本発明の支持体被覆水晶発振子について第1図を参照して説明する。

第1図は本発明の支持体被覆水晶発振子を説明

するための断面図である。

第1図において、1は水晶板であり、2aは水晶板1の片面に蒸着された金、銀などの一方の電極であり、3aは電極2aの引出部であって、支持体4aおよび4bの一方4bに導電性接着剤で接続されると同時に水晶板1は導電性接着剤を用いて支持体4aおよび4bにより支持されており、支持体4aおよび4bは通常導電性金属で構成され、通常導電性金属で構成されるベース5により固定されると共に、ベース5内に内蔵される絶縁被覆導体6aおよび6bを介してリード端子7aおよび7bに接続されている。上記構成の水晶発振子の支持体4aおよび4bの一方、好ましくは両方が絶縁性物質8aおよび/または8bで被覆されている。

(発明の効果)

本発明によれば、水晶発振子の発振による周波数を測定することにより各種の定量を行なうにあたり、周波数測定中の温度調節および攪拌を容易に行うことが可能であると共に大型のセルあるい

は多量の試料および蒸留水を必要とすることなく、また両電極の一方を一定の空間を介してバリヤー被覆するという技術的に困難な手段を用いることなく、その加工が極めて容易であるにも拘らず、使用上の支障が大幅に改善され、しかも導電性雰囲気中においてその場で水晶発振子を正常に発振させる方法、該方法に用いられる支持体被覆水晶発振子および該支持体被覆水晶発振子を用いて導電性雰囲気中に含有される物質またはイオンを定量する方法が提供される。

本発明によれば、支持体被覆水晶発振子を例えばイオン溶液たる生理食塩中に浸漬したままの状態でその周波数を測定して、生理食塩水、したがって血中に含有される匂い物質、苦味物質などの蒸留水中における同程度のナノグラム(ng)のオーダーで正確に定量することができる。

本発明によれば、支持体被覆水晶発振子を例えばイオン溶液たる血清または体液の中に浸漬したままの状態でその周波数を測定して、血清または体液中の Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} などのイオンを、蒸留

水中におけると同程度のナノグラム (ng) のオーダーで正確に定量することができる。このことは、人が病気にかかると血中および体液中に Ca^{2+} イオンが増加することが知られており、 Ca^{2+} イオン濃度を精度よく測定することは健康管理の上からも大切なことであることを考慮すれば、人間の健康管理上極めて有用であることを示している。

本発明によれば、例えば苦味物質の定量の 1 例として、たんばくなどの食品を酵素で分解した時に、時々苦味を感じさせるオリゴペプチドが生産され、味覚上の問題となっているが、酵素分解時には多量のイオンなどが混在するので、本発明の支持体被覆水晶発振子を用いれば、分解反応を行ないながら同時に苦味成分の定量ができるので、条件を制御して苦味成分の生産を抑える等のセンサーに利用することができる。

本発明によれば、血中の麻酔薬の定量が可能であり、例えば吸入麻酔で手術中の患者の血液中にとけている実際の麻酔薬の定量が直接現場で正確にできる。

オン溶液中において支持体被覆水晶発振子を用いた場合と実質上同等の発振を示していることがわかる。

比較例 2

支持体を熱収縮プラスチックフィルムで被覆しなかった以外、実施例 1 と同様の発振試験を行なったところ、発振せず、測定が不可能であった。

実施例 2

シリコンを含有し、電気絶縁性のある接着剤で支持体の一方を被覆した以外、実施例 1 と同様の発振試験を 1 % 食塩水溶液および蒸留水について行なったところ、それぞれ 8.995 MHz および 8.996 MHz で発振した。

実施例 3

実施例 2 におけると同じ接着剤を用いて支持体の両方を被覆して得られる水晶発振子を用いて、実施例 1 と同様の発振試験を 2 % 食塩水溶液、1 % 食塩水溶液および蒸留水について行なったところ、それぞれ 8.994 MHz、8.995 MHz および 8.996 MHz で発振した。

〔実施例〕

本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。

実施例 1

AT カット 9,000 MHz の金電極水晶発振子の一对の支持体の両方を熱収縮プラスチックフィルムで被覆・封止して本発明の支持体被覆水晶発振子を得た。

得られた支持体被覆水晶発振子をイオン溶液としての 1 % 食塩水溶液および蒸留水中に浸漬したままの状態が発振試験を行なったところ、それぞれ 8.995 MHz および 8.996 MHz で発振し、導電性雰囲気中でも正常に発振することがわかった。

比較例 1

支持体被覆に代えて、電極の一方をそれと一定の空間を介してバリアー被覆した以外実施例 1 と同様にして片面バリアー被覆水晶発振子を得た。3 % 食塩水溶液、2 % 食塩水溶液、1 % 食塩水溶液および蒸留水に浸漬したままの状態が発振試験を行なったところ、それぞれ 8.993 MHz、8.994 MHz、8.995 MHz および 8.996 MHz で発振し、イ

実施例 4

電気絶縁性のゴム状フィルムを電気絶縁性の接着剤を用いて接着させて支持体の片方を被覆した以外、実施例 1 と同様の発振試験を 1 % 食塩水溶液および蒸留水について行なったところ、それぞれ 8.995 MHz および 8.996 MHz で発振した。

実施例 5

イオン溶液に代えて非脱イオン溶液を用いた以外、実施例 1 と同様の発振試験を行なったところ、8.993 MHz で安定に発振した。

比較例 3

イオン溶液に代えて非脱イオン溶液としての牛乳を用いた以外、比較例 1 と同様の発振試験を行なったところ、8.993 MHz で安定に発振した。

比較例 4

イオン溶液に代えて非脱イオン溶液としての牛乳を用いた以外、比較例 2 と同様の発振試験を行なったところ、発振せず、測定が不可能であった。

実施例 6

第 1 図に示されるように、実施例 1 で得られた

支持体被覆水晶発振子の金蒸着電極上に、ジアルキルアンモニウム塩イオン ($2C_{10}H_{21}N^+ 2Cl^-$) とポリスチレンスルホン酸イオン (PSS^-) とを $70^\circ C$ で反応せしめてポリイオンコンプレックスの沈殿を生ぜしめ、再沈でんさせ、乾燥後クロロホルムに溶解して $0.5 \mu m$ の厚さでキャストし固定化二分子膜とした。

得られた支持体被覆水晶発振子を用い、生理食塩水中に麻酔薬ハロセンを $20 ppm$ 注入し、定量実験を以下の通り行なった。

先ず上記支持体被覆水晶発振子を蒸留水に浸漬して周波数を測定し、次いで生理食塩水中に浸漬してハロセンを固定化二分子膜に吸着させ、浸漬させたままの状態では周波数を測定したところ、ハロセンの吸着にともなう周波数の変化量は $125 Hz$ であって、それと比例関係にあるハロセンの吸着量は $130 ng$ であった。ハロセンの固定化二分子膜に対する分配係数は 650 であった。

比較例 5

支持体を被覆をしない以外実施例 6 と同様の固

定化二分子膜に対する分配係数は 560 であった。

比較例 7

支持体を被覆をしない水晶発振子を用いた以外実施例 7 と同様に周波数の測定を行なったところ、発振せず測定が不可能であった。

比較例 8

支持体被覆をしない水晶発振子を用い、周波数の測定のみを蒸留水中で行なった以外、実施例 7 と同様の実験を行なったところ周波数変化量は $400 Hz$ であり、ストリキニーネの吸着量は $420 ng$ であった。ストリキニーネの固定化二分子膜に対する分配係数は 575 であった。

実施例 8

セルロースなどの多糖類をセルラーゼ等の酵素で分解し、生成する苦味成分たるオリゴペプチド $20 ppm$ についてイオン濃度 $0.1 M$ の緩衝水溶液 ($pH 7-8$) を用い、実施例 6 と同様の実験を行なったところ、周波数変化は $38 Hz$ であり、オリゴペプチドの吸着量は $40 ng$ であった。オリゴペプチドの分配係数は、 190 であった。

定化二分子膜被覆水晶発振子を生理食塩水中に浸漬したままの状態では実施例 6 と同様に周波数の測定を行なったところ、発振せず測定が不可能であった。

比較例 6

支持体を被覆をしない以外実施例 6 と同様の固定化二分子膜被覆水晶発振子を用いて実施例 6 と同様の実験を行なったのち、周波数の測定のみを蒸留水中で行なったところ、ハロセンの吸着前後における周波数変化は $120 Hz$ であって、それと比例関係にあるハロセンの吸着量は $126 ng$ であった。ハロセンの固定化二分子膜に対する分配係数は、 630 であった。

この結果から、実施例 6 において比較例 6 と実質上同等の結果が得られていることがわかる。

実施例 7

苦味物質としてのストリキニーネ $20 ppm$ について実施例 6 と同様の実験を行なったところ周波数変化量は $385 Hz$ であり、ストリキニーネの吸着量は $405 ng$ であった。ストリキニーネの固定

比較例 9

支持体被覆をしない水晶発振子を用いた以外、実施例 8 と同様に周波数の測定を行なったところ、発振せず測定が不可能であった。

比較例 10

支持体被覆をしない水晶発振子を用い、周波数の測定のみを蒸留水中で行なった以外、実施例 8 と同様の実験を行なったところ、周波数変化は $40 Hz$ であり、オリゴペプチドの吸着量は $42 ng$ であった。

実施例 9

二分子膜として 1,3-ジテトラデシルグリセロール-2-ホスホエタノールアミン二分子膜を用いた以外、実施例 6 と同様にして、支持体被覆水晶発振子を得た。得られた支持体被覆水晶発振子を用いて、血液中の Ca^{2+} イオン $100 ppm$ について、実施例 6 と同様の実験を行なったところ、周波数変化は $48 Hz$ であり、固定化二分子膜と化学的に結合した、 Ca^{2+} イオンの量は $50 ng$ であった。 Ca^{2+} イオンの分配係数は 46 であった。

比較例 1 1

支持体被覆をしない水晶発振子を用いた以外、実施例 9 と同様に周波数の測定を行なったところ、発振せず測定が不可能であった。

比較例 1 2

支持体被覆をしない水晶発振子を用い、周波数の測定のみを蒸留水中で行なった以外、実施例 9 と同様の実験を行なったところ、周波数変化は 50 Hz であり、固定化二分子膜と化学的に結合した Ca^{2+} イオンの量は 53 ng であった。

この結果から、実施例 9 において比較例 1 2 と実質上同等の結果が得られることがわかる。

実施例 1 0

第 1 図に示されるように、実施例 1 で得られた支持体被覆水晶発振子の金蒸着電極上に、ポリスチレンをクロロホルムに溶解して 0.5 μm の厚さでキャストして高分子膜とした。

得られた支持体被覆水晶発振子を用い、生理食塩水中に匂い物質としてのエチルアルコールを 20 重量%含有させたものについて定量実験を以

下の通り行なった。

上記支持体被覆水晶発振子を、先ず生理食塩水中浸漬して周波数を測定し、次いでエチルアルコールを 20 重量%となるよう注入し、該エチルアルコールを高分子膜に吸着させ、浸漬させたままの状態で周波数を測定したところ、その吸着にともなう周波数の変化量は 585 Hz であって、それと比例関係にあるエチルアルコールの吸着量は 615 ng であった。エチルアルコールの分配係数は 0.2 であった。

比較例 1 3

支持体被覆をしていない水晶発振子を用いた以外、実施例 1 0 と同様に周波数の測定を行なったところ、発振せず測定が不可能であった。

実施例 1 1

高分子膜としてポリビニルクロライド膜を用いる以外実施例 1 0 と同様の実験を行なったところ、周波数変化は 520 Hz であり、エチルアルコールの吸着量は 545 ng であった。エチルアルコールの分配係数は 0.2 であった。

比較例 1 4

支持体被覆をしていない水晶発振子を用いた以外、実施例 1 1 と同様に周波数の測定を行なったところ、発振せず測定が不可能であった。

実施例 1 2

実施例 1 で得られた支持体被覆水晶発振子を用い、キリンビール株式会社製、商品名ドライのビール中の匂い物質および苦味物質の定量実験を以下の通り行なった。

実施例 1 で得られた支持体被覆水晶発振子を先ず蒸留水に浸漬して周波数を測定し、ついで上記ビール中に浸漬して匂い物質および苦味物質を固定化二分子膜に吸着させ、浸漬したままの状態で周波数を測定したところ、その吸着にともなう周波数変化量は 1300 Hz であって、それと比例関係にある匂い物質および苦味物質の吸着量は 1365 ng であった。

実施例 1 3

サッポロビール株式会社製、商品名ドライのビールについて実施例 1 2 と同様の実験を行なった

ところ、周波数変化量は 900 Hz であって、それと比例関係にある吸着量は 945 ng であった。

実施例 1 2 および 1 3 の結果から、吸着量と一定の比率関係にあるビール中の匂い物質および苦味物質の総量について相対的な量的関係を知ることができることがわかる。

比較例 1 5

支持体被覆をしない以外実施例 1 と同様の固定化二分子膜被覆水晶発振子を上記ビール中に浸漬したままの状態で周波数の測定を行なったところ発振せず測定が不可能であった。

比較例 1 6

支持体被覆をしない水晶発振子を用いた以外、実施例 1 4 と同様に周波数の測定を行なったところ、発振せず測定が不可能であった。

実施例 1 4

吸着膜として高分子膜たるポリビニルクロライドを用いた以外、実施例 1 2 と同様の実験を行なったところ、周波数変化は 500 Hz であって、ビール中の匂い物質および苦味物質の吸着量は 525

ngであった。

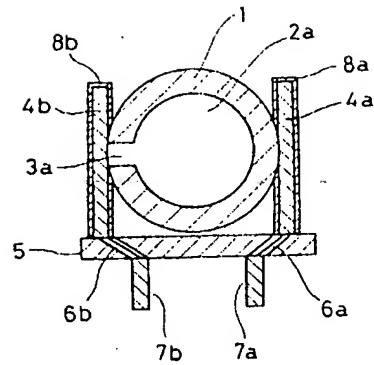
比較例 17

支持体被覆をしない水晶発振子を用いた以外、実施例 14 と同様に周波数の測定を行なったところ、発振せず測定が不可能であった。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の支持体被覆水晶発振子を説明するための断面図である。

第 1 図において、1 は水晶板、2 a は水晶板 1 の片面に蒸着された電極、3 a は電極 2 a の引出部、4 a および 4 b は支持体、5 はベース、6 a および 6 b は絶縁被覆導体、7 a および 7 b はリード端子、8 a および 8 b は支持体 4 a および 4 b を被覆している絶縁性物質である。



第 1 図

特許出願人 相互薬工株式会社